

**LEAD ACID BATTERY**

Patent Number: JP56165279  
Publication date: 1981-12-18  
Inventor(s): HOSHIHARA NAOTO; others: 06  
Applicant(s): MATSUSHITA ELECTRIC IND CO LTD  
Requested Patent: ☐ JP56165279  
Application Number: JP19800069385 19800523  
Priority Number(s):  
IPC Classification: H01M10/08; H01M10/12  
EC Classification:  
Equivalents:

**Abstract**

**PURPOSE:** To decrease rapid deterioration of the capacity of a battery caused by low-rate discharge, by holding, within a specific range, the concentration of sulfuric acid remaining in the electrolyte at the last stage of the initial low-current discharge.

**CONSTITUTION:** At the last stage of the initial low-current discharge of a lead acid battery where the hour rate of the discharge is below 5 (0.2 C), especially 0.2- 0.05 C, the concentration of sulfuric acid remaining in the electrolyte is suppressed below 20wt%, preferably restricted to 15-5wt%. The simplest method of regulating the sulfuric acid concentration at the last stage of the discharge is, for example, to carry out discharge in a sufficient acid concentration, before replacing the liquid with sulfuric acid of a given concentration below 20wt%.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

①⑨ 日本国特許庁 (JP)

①⑩ 特許出願公開

①② 公開特許公報 (A)

昭56—165279

①⑪ Int. Cl.<sup>3</sup>  
H 01 M 10/08  
10/12

識別記号

庁内整理番号  
7239—5H  
7239—5H

①⑬ 公開 昭和56年(1981)12月18日  
発明の数 1  
審査請求 未請求

(全 4 頁)

①⑭ 鉛蓄電池

①⑮ 特 願 昭55—69385

①⑯ 出 願 昭55(1980)5月23日

①⑰ 発 明 者 星原直人

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

①⑱ 発 明 者 高橋勝弘

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

①㉑ 発 明 者 福田貞夫

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

①㉒ 発 明 者 渡辺啓一

①㉓ 発 明 者 福永秀美

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

①㉔ 発 明 者 安田博

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

①㉕ 発 明 者 小林健二

門真市大字門真1006番地松下電  
器産業株式会社内

①㉖ 出 願 人 松下電器産業株式会社

門真市大字門真1006番地

①㉗ 代 理 人 弁理士 中尾敏男 外1名

明 細 書

1、発明の名称

鉛蓄電池

2、特許請求の範囲

(1) 初期の5時率以下の低電流放電において、放電末期の電解液中に遊離硫酸を有し、その硫酸濃度が20重量%以下になるように硫酸量を規制したことを特徴とする鉛蓄電池。

(2) 電極の格子が、エク<sup>3</sup>パンデッドメタルまたは穿孔板である特許請求の範囲第1項記載の鉛蓄電池。

3、発明の詳細な説明

本発明は、鉛蓄電池の改良に関するものであり、とくに低率での深い放電を含む充放電パターンでの寿命特性の向上をはかることを目的とする。

鉛蓄電池の容量劣化の原因には多くの事象が考えられる。中でも最も一般的に考えられているのは、充放電の繰り返しによる活物質の微細化と軟化脱落であり、これを抑制するために各種の方法が論議されてきた。ところが近年、メンテナンス

フリー化の要求から、アンチモンなどの低水素過電圧物質を含まない格子合金としてPb-Ca-Snなどの鉛-カルシウム系格子合金などが取り上げられ、さらには、鋳造格子の不利を回避してグリッド製造、活物質のグリッドへの充填を含む工程の合理化のために、連続生産性に優れたエクパンデッドメタルや穿孔板が用いられるようになって、従来と異なった寿命劣化の現象が顕在化してきたのである。すなわち、活物質の軟化脱落が起こるような長期のサイクルに至る前に容量劣化を示すのである。この現象は5cあるいは10cという比較的高率放電のサイクルでは発生せず、0.05~0.2cという比較的低率放電での、しかも100%に近い深い放電のサイクルの場合に見られる。たとえば、用途の中で最も需要の大きい自動車用電池では、高率放電の充放電サイクルはもちろんのこと、放電深さが数10%の充放電サイクルでの容量劣化の原因はほとんどが軟化脱落によると思われるので、実用上問題はない。しかし、一般サイクル用として100%の放電深さになる

と、数10%の放電深さの場合に比べてあるいは極度にそれ以下のサイクルで寿命がつきるものがあり、格子に穿孔板、通称パンチングメタルやエキスパンデッドメタルを用いると、この傾向はさらに顕著となり、数サイクルで容量劣化を示すものもある。

このように極度に短サイクルで劣化する現象は、ほとんどの場合が数10サイクル以内で発生するものであり、これまで一般にサイクルによる劣化の原因として考えられてきた軟化脱落とは言い難く、全く別の原因によるものと思われる。この短サイクルでの劣化の程度はパンチングメタル、エキスパンデッドメタルのグリッドを用いると、さらに助長される。また、用いるグリッドの合金によっても差があるが、その傾向はまぬがれない。

本発明は上記の問題点の改善をはかるものであり、6時間率(0.2c)以下、とくに0.2~0.05cの初期低電流放電の末期において、電解液中に残留する硫酸濃度を20重量%以下、好ましくは15~5重量%に抑制することによって、低率放電に

よる容量の早期劣化を抑制するものである。

鉛蓄電池の硫酸は放電反応に直接関与する活物質であり、一般には、放電初期濃度が設定される。通常、自動車用電池では、初期の高率放電特性を確保するために、比重1.26~1.30(約35~40重量%)程度の高濃度硫酸が使用されており、その適用量は注液の回数を制限する意味でかなり多くの液量が入入されている。そのため、0.2~0.05cのような低率放電での放電末期(たとえば1.6V/cell)の硫酸濃度は20重量%を超え25重量%近傍になっているのが普通である。据置用電池では、充放電で $\beta$ - $PbO_2$ の生成が抑制され $\alpha$ - $PbO_2$ の生成が多いほど寿命特性がよく、それには硫酸濃度を減少するとよいとの通説に基づき、比重1.20(約25重量%)近傍の濃度が選ばれることはある。しかし、長期の注液を回避するために極めて多量の液量が適用されるため、末期濃度を20重量%以下にすることはまずない。

つまり、従来の寿命の考え方は、放電の初期・中期に生じてくる生成物や、それから充電して得

られる $PbO_2$ の微細化抑制に着目して、放電初期濃度を選択された例はあったが、末期濃度の抑制に着目された例はない。また、いくら低濃度の硫酸を用いるといえども、その量が多ければ、末期濃度の規制をできず、早期容量劣化につながるようになるのである。

本発明のように末期濃度を制御すると、なぜ効果が認められるかについては、学問的に厳密な意味では推定の段階でしかない。ただ、グリッドを構成する鉛または鉛合金の電位走査による電流波形から、低濃度硫酸中では、高濃度硫酸中ではほとんど認められない酸化波形が認められることから、グリッドの表面に充放電によって生成する酸化皮膜層に差があることがうかがわれ、これが活物質とグリッドとの結合を改善しているものと思われる。

鋳造格子に比べてエキスパンデッドメタルや穿孔板のグリッドが深い放電の場合に劣化しやすいのは、もともと鋳造格子に比べて格子表面の平滑性がよいので活物質との結合が不十分であり、グ

リッドの表面がミクロ的に見れば細孔中の露出している場合も多い。また、亀裂も存在しやすい。このような条件下で20重量%を超える濃度の硫酸中で電解を受けると、グリッドの表面には脱落・剝離しやすい酸化物皮膜が生成し、グリッド本体と活物質との間の結合に関する修復性は期待できない。したがって、従来希有であった上記の現象が、エキスパンデッドメタルや穿孔<sup>孔</sup>板を使用することにより顕在化してきたものと考えられる。これらの現象を裏付ける事実としては、末期濃度を20重量%より高濃度にして一旦劣化した電極を20重量%以下の低濃度に戻し充放電を繰り返すと容量の修復性が認められる。この劣化抑制効果は20重量%以下で認められるが、最も顕著に認められるのは15~5重量%である。5重量%を下回ると、逆に硫酸鉛の溶解度が増加したり、サルフェーションなどの別の原因で容量劣化を生ずることがあるので注意を要する。

上記のように、比較的低率放電でしかも深い放電のサイクルによる早期容量劣化は、格子合金表

7  
面の酸化物が比較的剝離しやすい性質を有する場合、たとえば、鉛-カルシウム合金系においてはより顕著になり、さらにエキスパンデッドメタルあるいは穿孔板を用いると一層はつきりする。本発明は、これらの鉛-カルシウム系合金グリッド、さらにエキスパンデッドメタルあるいは穿孔板を使用することにより顕在化する問題を解決するものである。すなわち、従来考えられた活物質の微細化や軟化脱落を原因とする長期サイクルでの容量劣化ではなく、グリッドと活物質との界面の結合性から起こる早期容量劣化を抑制するのに極めて効果的である。

以下、実施例によつて、本発明の構成の特徴と効果を述べる。

第1図は実施例の鉛蓄電池を示すもので、1は正極、2は負極、3は電解液、4はスペーサ、5はセパレータ、6は電槽である。正・負極はいずれもグリッドに鉛-カルシウム-錫合金のエキスパンデッドメタルを使用し、正極1板、負極2枚の構成である。

電解液には、比重1.28の硫酸を用い、60~150ccを注入して4個の電池をつくつた。なお、液の高さはスペーサを挿入して一定にした。

これらの電池を0.6A(0.1c)で放電すると、いずれも約6Ahの容量であつた。この放電終了後の硫酸濃度を第1表に示す。

第1表

電池	A	B	C	D
液量(cc)	60	80	100	150
放電後の硫酸濃度(重量%)	11.6	19.8	24.0	28.8

これらの電池について、引き続き0.6Aの充放電を繰り返した。第2図にその結果を示す。図から明らかなように、A・Bの電池はC・Dに比べ容量劣化が小さいことがわかる。

つぎに、同様の電池を5個つくり、それぞれに電解液として比重1.30または1.20の硫酸を所定量加えて、0.6Aで充放電を行なつた。1サイクル目の放電後の硫酸濃度を第2表に示し、第3

9  
図にサイクル数による容量の変化を示した。

第2表

電池	E	F	G	H	I
初期硫酸比重	1.30	1.30	1.25	1.20	1.20
液量(cc)	60	80	80	100	150
放電後の硫酸濃度(重量%)	18.8	24.2	15.0	11.2	17.0

第3図から明らかなように、比重1.30の硫酸を用いたとき、放電後の硫酸濃度が18.8重量%の電池Eでは容量の劣化が少ないが、24.2重量%(F)になると大きいことがわかる。また、この電池Fと第2図のBとを比べると、初期の電解液量は同じであっても、放電末期の硫酸濃度によって容量の劣化に大きな差があることがわかる。このことは電池C、DとH、Iを比較しても明らかである。

以上のように、放電初期の硫酸濃度および液量が違つても、放電末期の硫酸濃度を規制すれば、容量劣化を抑制できることがわかる。

10

つぎに、放電末期の硫酸濃度とサイクル寿命について、放電初期の電解液として比重1.28の硫酸を使い、液量をかえて調べた。第4図にその結果を示す。図から明らかなように、放電末期の硫酸濃度が20重量%からサイクル寿命が長くなり、15重量%以下になるとほぼ同じになる。また、放電容量は5重量%以下になると減少する。これは、放電が液律速になるからと思われる。したがって、5~15重量%に規制するのが最も有効である。

実施例では<sup>エ</sup>エキスパンデッドメタルを用いた電極について述べたが、パンチングメタルを用いた電極についても同様の効果が得られた。さらに、鋳造格子についても、サイクル寿命の向上に効果があることがわかつた。

なお、本発明の放電末期の硫酸濃度を制御する方法としては、硫酸が十分にある状態で放電を行なつたのち規定の硫酸濃度すなわち20重量%以下の稀硫酸に液替えする方法が最も簡単である。一方、電池の容量は同じ条件でつくつた電池を放

電することにより推定できるので、この推定される容量(XAh)に必要な硫酸量(Yg)は、硫酸の理論容量が1Ah当たり3.66gであるから、次式から求められる。

$$Y = 3.66X \quad \dots\dots\dots (1)$$

従って、残りの電解液中の硫酸濃度が20重量%以下になるように、初期の硫酸濃度と液量を調整するには、初期の硫酸量(Zg)を

$$Z = Y + y \quad \dots\dots\dots (2)$$

とし、yと放電初期の液量(Lg)との関係が次式を満足するようにすればよい。

$$\frac{y}{L - Y} \leq 0.2 \quad \dots\dots\dots (3)$$

(3)式の分母L - Yは、放電初期の液量から反応した硫酸量を引いた値であり、放電末期の液量の近似値である。厳密には反応により水が0.67g/Ah発生するため、水の発生量だけ液量は増加する。しかし、一般に液量は350g - 500g使うので、この水の発生量は無視できる。したがって、(1) - (3)式を満足するように放電初期の硫酸濃度お

特開昭56-165279(4)

よび液量を調整することにより、放電末期の硫酸濃度を20重量%以下に規制することができる。

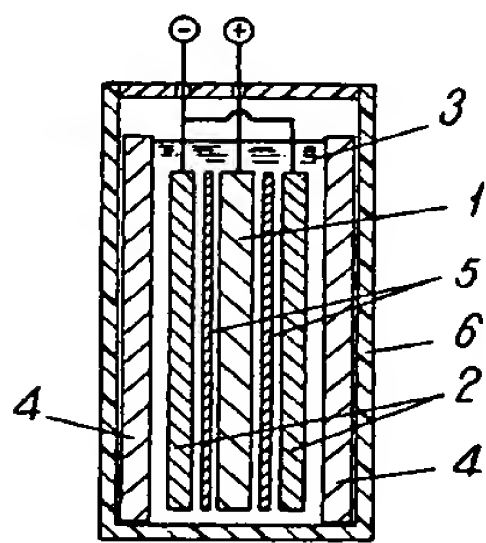
以上のように、本発明は放電末期の硫酸濃度を規制することによってサイクル寿命を大幅に向上させることができる。

#### 4. 図面の簡単な説明

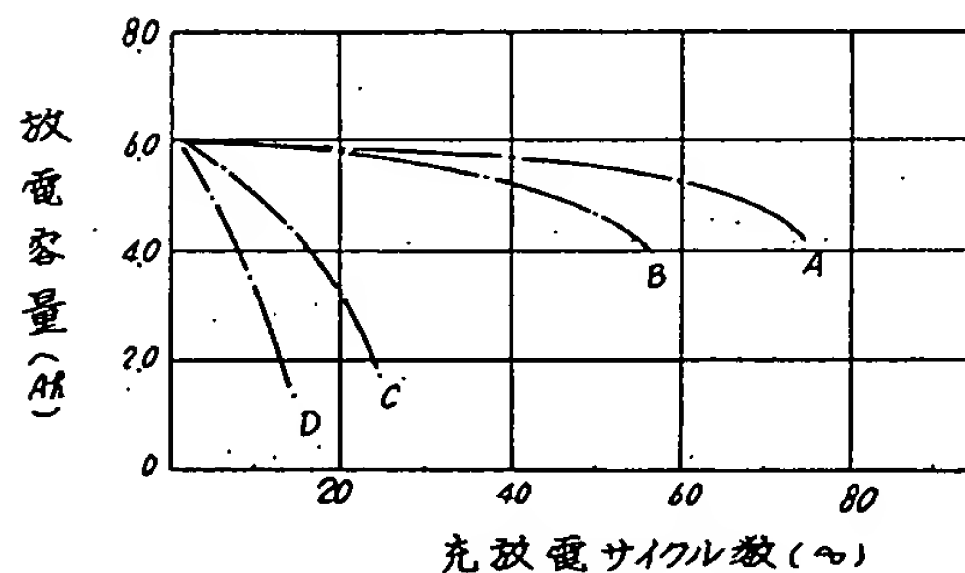
第1図は本発明の実施例の電池を示す縦断面図、第2図および第3図は各種の電解液を用いた電池の充放電サイクルに伴う容量の変化を示す図、第4図は放電末期の硫酸濃度とサイクル寿命の関係を示す。

代理人の氏名 弁理士 中 尾 敏 男 ほか1名

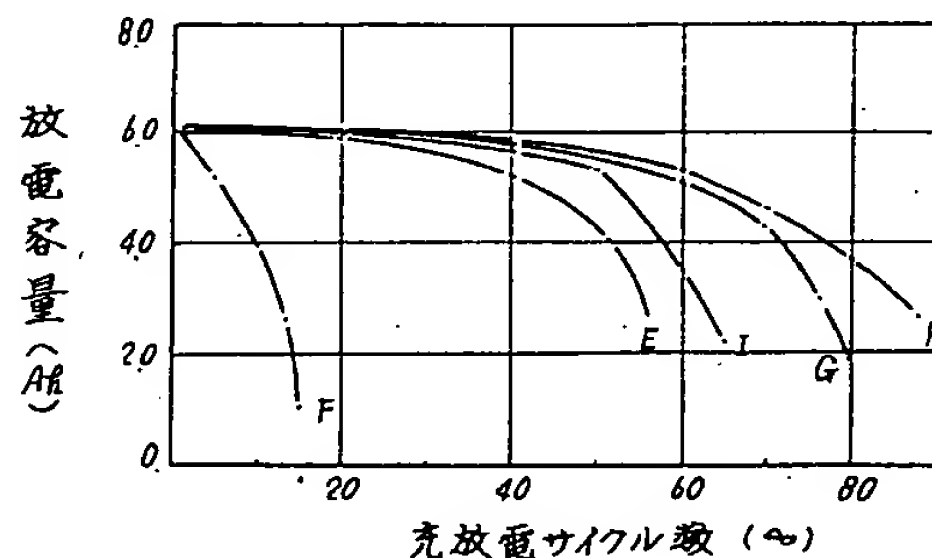
第 1 図



第 2 図



第 3 図



第 4 図

